

ノート

CVT-ZnO を種子結晶に用いた ZnO バルク単結晶の水熱育成

宍戸統悦^{1,*}, 小原和夫¹, 宇佐美德隆¹, 澤田 豊², 林 好一¹, 羽賀浩一³, 中嶋一雄¹

¹東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

²東京工芸大学工学部, 243-0297 厚木市飯山 1583

³仙台電波工業高等専門学校, 989-3128 仙台市青葉区愛子中央 4-16-1

Hydrothermal Growth of ZnO Bulk Single Crystals Using CVT-ZnO as a Seed Crystal

Toetsu SHISHIDO^{1,*}, Kazuo OBARA¹, Noritaka USAMI¹, Yutaka SAWADA², Koichi HAYASHI¹, Koichi HAGA³,
Kazuo NAKAJIMA¹

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira-cho, Aoba-ku, Sendai 980-8577

²Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Polytechnics, 1583 Iiyama, Atsugi 243-0297

³Sendai National College of Technology, 4-16-1 Ayashi Chuo, Aoba-ku, Sendai 989-3128

Received April 5, 2007; E-mail: shishido@imr.tohoku.ac.jp

Semiconducting oxide compound ZnO has been attracting much interest for the application of UV and blue light emitter, and substrate material to obtain the GaN film. Growth of large and high quality ZnO bulk crystals is important not only for basic studies but also for application. Single crystals of ZnO were successfully grown using CVT-ZnO as a seed crystal. The optical property of the crystal was studied by photoluminescence (PL) at 4.2 K. In the *m*-growth sectors in the hexagonal structure (space group: $P6_3mc$), where both Zn and O are facing to the surface, the PL emission was the highest.

Key Words: ZnO, Hydrothermal Growth, Seed Crystal, Photoluminescence, Optical Property

1. 緒言

ZnO は酸化物でありながら構成原子が四面体配位をとり、半導体になる興味ある化合物である。バンドギャップが約 3.3 eV と広く、直接遷移型の半導体であり、この物性から GaN と同様に青色発光材料として注目されている。更に近年では、ZnO は GaN 薄膜作製時における基板としても注目されている。ZnO と GaN は共に六方晶構造(空間群; $P6_3mc$)をとり、相互の格子定数値が近く、熱膨張係数差も少ない[1]。このような背景から、ZnO の良質で大型なバルク単結晶が求められる。しかしながら、ZnO は高温で昇華するために、バルク単結晶の育成方法は限られる。水熱合成法は有力な候補の一つと考えられる。著者らは、これまでに水熱合成法を用いて ZnO 単結晶を育成してきた[2-4]。種子結晶の準備に関しては次のとおりであった。高品位の ZnO 単結晶は自然界には存在しないので、まず水熱合成法にて ZnO 単結晶を自然核発生させた。それを種子結晶として用いて、再び水熱合成法でより大きな単結晶を成長させることで比較的大きな種結晶を得た。更に、水熱合成法で得た ZnO 単結晶を種子結晶に用いて、その上に、亜鉛の有機錯体の一種である亜鉛アセチルアセトナート $Zn(C_5H_7O_2)_2$ を原料に化学蒸着 Chemical Vapor Deposition (CVD) 法で、ZnO をホモエピタキシャル成長させる研究[5]も並行して行ってきた。

本研究では、製法面において最初から比較的大きな面積の結晶を得やすい気相成長法の一つである Chemical Vapor Transport (CVT) 法で成長した ZnO 結晶 (Eagle Picher Incorporated 製) を種子結晶として用いた。CVT-ZnO は、化学

的純度が高いことを特徴とする。CVT-ZnO の *c* 面の *c* 面上に ZnO の単結晶を水熱合成法で育成することを試みた。出発時の種子結晶に対し、育成後の寸法増、重量増を調べた。更に、成長結晶の外形を構成する成長面を調べ、各成長面の発光特性を Photoluminescence (PL) 測定法により調べた。

2. 実験

Pt 製のつぼ(外径 21 mm, 長さ 165 mm, 厚さ 0.5 mm)内の底部に、空气中 900 °C で 10 h 焼結した ZnO 焼結体を原料として入れ、更に Pt 製の支柱に *c* 板、つまり *c* 面に平行な CVT-ZnO 片(例として、 $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$, 重量 0.1374 g)を Pt ワイヤで懸垂し、その状態で入れた。同るつぼに対して混合アルカリ水溶液 (3 M KOH - 1 M LiOH) を容積の 8 割まで入れた後、Pt 製の蓋をアルゴンアーク溶接して密封した。この Pt 製のつぼをオートクレーブに挿入した。昇温に伴い Pt 製のつぼが膨れたり、凹んだり変形しないように、オートクレーブの空いた容積のほぼ 7 割に純水を満たしバランスを図った。Pt 製のつぼの下端を 400 °C, 上端を 370 °C になるように設定して加熱して内圧 $1000 \text{ atm} \cdot \text{cm}^2$ とし 16 日間保持し単結晶を育成した。

最初に、種子結晶 ZnO に対してどれだけ単結晶が堆積し、成長したかを知る目的で寸法の増加量、重量の増加量を測定した。次いで成長結晶の外形を構成する成長面を調べ、各成長面に対して、4.2 K で 325 nm の He-Cd レーザー光を照射し、PL 測定を行い、発光特性を調べた。

3. 結果と考察

製法面において最初から比較的大きな面積の結晶を得やすい CVT-ZnO を種子結晶とし、その上に水熱合成法で ZnO 単結晶を育成させることに基本的に成功した。c 面に平行な $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ の種結晶を用いて、16 日間をかけて育成した後の成長単結晶を Fig.1 に示す。寸法は幅が 5 mm から 6 mm へ、高さ(厚さ)が 1 mm から 5 mm に変化している。このことから、結晶はほとんど c 軸方向にのみ伸長していることがわかる。c 軸方向への伸びは 500% である。一方、重量は 0.1374 g から 1.0289 g に増えており、その増加率は 650% である。Fig.2 は ZnO に可能な成長領域である。ZnO 単結晶の成長面は +c:(0001), +p:(10 $\bar{1}$ 1), m:(10 $\bar{1}$ 0), -c:(000 $\bar{1}$) によって形成され、c 軸方向に強い極性を持つ結晶構造を反映した成長面、成長速度の異方性を示す結果となった。Fig.2 中の -p:(101 $\bar{1}$) 面に該当する面はここでは観測されなかった。Fig.1 が示すように、種子結晶(無色透明)を挟む形で、上側、つまり +c 面側の 6 角錐状に成長した結晶の部分は無色透明であるが、下側、すなわち -c 面側の 6 角柱様の成長結晶の部分は淡緑色を呈している。-c 面側、つまり酸素面側においては、Zn:O=1:1 の定比からの酸素の欠如がカラーセンターをもたらしていると考えられる。

Fig.3 に PL スペクトルを示す。A は水熱合成実験の過程で自然核発生した微小 ZnO 単結晶(サイズ ~1 mm) に対し、測定を行った結果である。微小結晶のため、面の特定はできなかった。種子結晶の影響を受けず、自由核生成から成長した初期の段階の ZnO 単結晶の紫外発光は、B 群に比べると強い

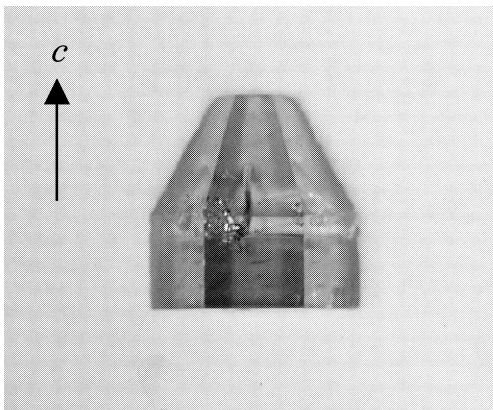


Fig.1 Hydrothermally grown ZnO single crystal using CVT-ZnO as a seed crystal.

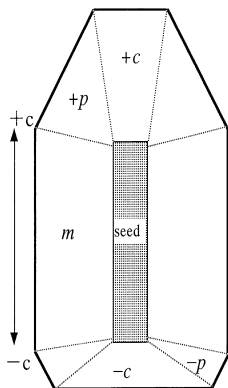


Fig.2 Schematic drawing of growth sectors for ZnO.

ことがわかる。B1~B4(B はバルクの意)のスペクトルは、CVT-ZnO を種子結晶として、水熱合成による成長を行った結晶の、面 1~面 4 に対応する。B1~B4 の全てにおいて、3.36~3.37 eV に紫外発光が認められる。紫外発光は強い方から m 面、+c 面、-c 面、+p 面の順となった。バンド端発光を拡大すると、ピーク形状、位置が面方位によって異なっているが、これは歪や不純物濃度の違いによるとみられる。参考のため、Fig.4 に ZnO の結晶構造における原子配置を示す。+c:(0001) 面では亜鉛、-c:(000 $\bar{1}$) 面では酸素、+p:(10 $\bar{1}$ 1) 面では酸素、-p:(101 $\bar{1}$) 面では亜鉛、m:(10 $\bar{1}$ 0) 面では亜鉛および酸素で終端される。本実験の結果、亜鉛および酸素の両原子によって終端される m:(10 $\bar{1}$ 0) 面の発光強度が最も大きいことを確認した。上記のように、PL スペクトルの測定結果は、終端面の原子配列の違いに大きく関連していて、各結晶面における結晶成長機構の違いを強く反映している。結果的に、亜鉛および酸素の両原子により終端されている m:(10 $\bar{1}$ 0) 面の発光強度が最も大きかった。紫外発光を一層高めるには、可視発光をもたらす欠陥準位の低減が重要である。今後、酸素欠損、不純物などに焦点を当て、これらの低減に向けた研究を深めていく計画である。

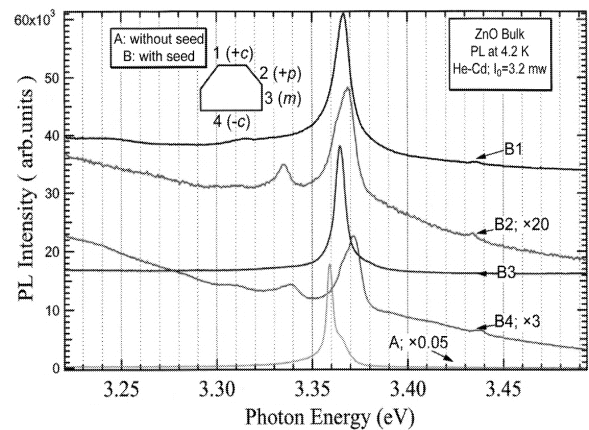


Fig.3 Photoluminescence spectra for different growth facets as grown ZnO single crystal.

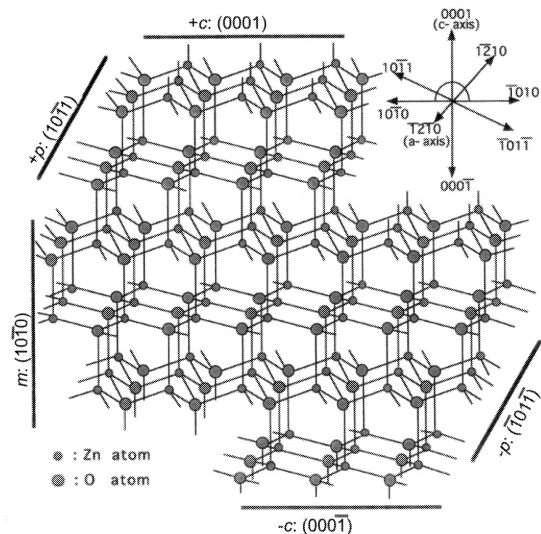


Fig.4 Arrangement of atoms in the ZnO crystal.

4. まとめ

製法面において比較的大きな面積の結晶を得やすい、気相成長法の一つ CVT 法で成長した ZnO を種子結晶に用いて、水熱合成法で ZnO バルク単結晶を成長させ得ることを確認した。 c 面に平行な $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ 寸法の種子結晶を用い、16日間かけて結晶を育成した結果、幅 6 mm、高さ 5 mm に成長した。成長結晶はほぼ c 軸方向にのみ伸長(500%)している。重量の増加率は 650%である。成長面は $+c$, $+p$, m , $-c$ により形成されており、 $-p$ 面は観測されなかった。PL スペクトルの測定結果によれば、面方位によってピーク形状、位置が異なり、3.36~3.37 eV に紫外発光が認められ、強度は強い方から m 面、 $+c$ 面、 $-c$ 面、 $+p$ 面の順であり、亜鉛および酸素の両原子によって終端される $m:(10\bar{1}0)$ 面における発光強度が最も大である。

謝辞

本研究の一部は NEDO および科研費・基盤研究(B)の補助

を受けて行った。記して謝す。

References

- 1) H. J. Sheel, C. Klemenz, *Proceedings of the First Symposium on III-V Nitride Materials and Processes*, The Electrochemical Society, New Jersey, **1996**, pp. 20-36.
- 2) T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, N. Sakagami, T. Shishido, *J. Cryst. Growth*, **2000**, 214-215, 72.
- 3) N. Sakagami, M. Yamashita, T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, *J. Cryst. Growth*, **2001**, 229, 98.
- 4) T. Shishido, K. Obara, T. Sekiguchi, S. Miyashita, N. Usami, N. Sakagami, K. Nakajima, *Text Book of the 55th Subcommittee Meeting of Bulk Crystal Growth*, Japanese Association for Crystal Growth, Tokyo, **2002**, pp. 34-44.
- 5) K. Haga, T. Matsunaga, T. Shishido, K. Nakajima, *Proceedings of the Asian Pacific Conference on Surface Science and Engineering*, Hong Kong, **2006**, in press.